



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 B05D 1/04, 1/36, 7/14</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/39839</p> <p>(43) 国際公開日 1999年8月12日(12.08.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00442</p> <p>(22) 国際出願日 1999年2月3日(03.02.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/22268 1998年2月3日(03.02.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.)(JP/JP) 〒661-0964 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤善紀(KATO, Yoshinori)(JP/JP) 〒244-0817 神奈川県横浜市戸塚区吉田町603 関西ペイント社宅2-232 Kanagawa, (JP) 上田伸一(UEDA, Shinichi)(JP/JP) 〒807-0815 福岡県北九州市八幡西区本城東2丁目11-35 ファミリーユ赤坂202 Fukuoka, (JP) 大越利雄(OHKOSHI, Toshio)(JP/JP) 〒243-0014 神奈川県厚木市旭町1-16-15 サンライフ本厚木506号 Kanagawa, (JP)</p> | | <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p> |
| <p>(54)Title: METHOD FOR COATING UNDERCOAT</p> <p>(54)発明の名称 下塗り塗装方法</p> <p>(57) Abstract A method for coating an undercoat, characterized in that an electrically conductive substrate to be coated is first subjected to an electrostatic coating with an electrically conductive powder coating containing at least one transparent or white electrically conductive powder selected from a zinc oxide powder, a tin dioxide powder doped with antimony and an inorganic powder coated with a tin dioxide powder doped with antimony, to form a coating film having a volume specific resistance in the range of 10^7 to 10^{13} Ω.cm at 20 °C, at 25 V, and then an uncoated part, a dust part and a thin film part of the substrate are subjected to a cationic electrodeposition coating. According to the method, on an electrically conductive substrate, an undercoat can be formed, which is excellent, for example, in smoothness of a boundary region between a powder coating and an electrodeposition coating and in resistance to corrosion, and can provide good finish of a top coat.</p> | | |

(57)要約

本発明は、導電性被塗物に、酸化亜鉛粉末、アンチモンをドーブした二酸化スズ粉末及びアンチモンをドーブした二酸化スズで被覆された無機質粉末から選ばれる少なくとも1種の透明又は白色系導電性粉末を含有する導電性粉体塗料を静電塗装して、20℃、25Vで $10^7 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の体積固有抵抗値を有する塗膜を形成し、次いで該粉体塗膜の未塗装部分、ダスト部分及び薄膜部分にカチオン電着塗装することを特徴とする下塗り塗装方法を提供するものである。本発明によれば、導電性被塗物に、粉体塗膜と電着塗膜との境界部分の塗膜の平滑性、耐食性、上塗り塗膜の仕上り性等の塗膜性能に優れた下塗り塗膜を形成できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | ES スペイン | LI リヒテンシュタイン | SG シンガポール |
| AL アルバニア | FI フィンランド | LK スリ・ランカ | SI スロヴェニア |
| AM アルメニア | FR フランス | LR リベリア | SK スロヴァキア |
| AT オーストリア | GA ガボン | LS レソト | SL シエラ・レオネ |
| AU オーストラリア | GB 英国 | LT リトアニア | SN セネガル |
| AZ アゼルバイジャン | GD グレナダ | LU ルクセンブルグ | SZ スワジランド |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE グルジア | LV ラトヴィア | TD チャード |
| BB バルバドス | GH ガーナ | MC モナコ | TG トーゴ |
| BE ベルギー | GM ガンビア | MD モルドヴァ | TJ タジキスタン |
| BF ブルキナ・ファソ | GN ギニア | MG マダガスカル | TM トルクメニスタン |
| BG ブルガリア | GW ギニア・ビサウ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR トルコ |
| BJ ベナン | GR ギリシャ | 共和国 | TT トリニダード・トバゴ |
| BR ブラジル | HR クロアチア | マリ | UA ウクライナ |
| BY ベラルーシ | HU ハンガリー | ML モンゴル | UG ウガンダ |
| CA カナダ | ID インドネシア | MN モーリタニア | US 米国 |
| CF 中央アフリカ | IE アイルランド | MR マラウイ | UZ ウズベキスタン |
| CG コンゴ | IL イスラエル | MW メキシコ | VN ヴェトナム |
| CH スイス | IN インド | MX ニジェール | YU ユーゴスラビア |
| CI コートジボアール | IS アイスランド | NE オランダ | ZA 南アフリカ共和国 |
| CM カメルーン | IT イタリア | NO ノールウェー | ZW ジンバブエ |
| CN 中国 | JP 日本 | NZ ニュー・ジージーランド | |
| CU キューバ | KE ケニア | PL ポーランド | |
| CY キプロス | KG キルギスタン | PT ポルトガル | |
| CZ チェッコ | KP 北朝鮮 | RO ルーマニア | |
| DE ドイツ | KR 韓国 | RU ロシア | |
| DK デンマーク | KZ カザフスタン | SD スーダン | |
| EE エストニア | LC セントルシア | SE スウェーデン | |

明 細 書

下塗り塗装方法

技 術 分 野

本発明は、新規な下塗り塗装方法に関する。

5

背 景 技 術

従来、粉体塗装は有機溶剤等の揮発成分をほとんど含まないことから公害防止、地球環境の保護の点に優れた塗料として注目されている。しかしながら、該塗装方法は、被塗物の裏面、コーナー部あるいはスリット部分への塗装が困難であり、複雑な形状の被塗物を被覆することは難しいといった欠点がある。

このような欠点を改良する方法として、被塗物に粉体塗装した後、未塗着部分を電着塗装する下塗り塗装方法が考えられている。しかし、該方法によると、粉体塗膜のダスト部分（以下、境界部分ということがある。）には電着塗膜が実質的に形成されない。このために該境界部分の塗装膜厚が薄くなるため耐食性が悪いといった欠点があった。

また、該境界部分の膜厚を厚くする方法として、被塗物に導電性粉末を含有する粉体塗料を塗装し、次いで未塗装部分をアニオン電着塗装する方法が特公昭57-37387号公報に提案されている。

該公報の方法では、導電性粉末としてカーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、銅粉、亜鉛粉、金属硫化物等の黒色系導電性粉末が好ましいものとして挙げられている。しかしながら、該方法において、これらの導電性粉末を用いると、形成された塗膜の表面に、隠蔽性が十分でない上塗り塗料を塗装した場合に、粉体塗膜表面の黒色系色調が上塗り塗膜を透過してくるために上塗り塗膜の明度が低下したり、色相が変化して、上塗り塗膜として要求される明度や色相が出ないといった問題点があった。

また、該公報には三酸化チタンや酸化鉛のような白色系導電性粉末も挙げられているが、これらのものでは導電性が十分でなく、十分な導電性を与えるためには配合量を多くするために粉体塗料の流動性が悪くなる。このために境界部分以外の連続塗膜部分においても塗膜平滑性が悪くなり、その結果として、粉体塗膜の耐食性や上塗り塗膜の平滑性等が低下するといった問題点があった。

また、該公報の方法では、粉体塗装後のアニオン電着塗装において、析出塗膜の付き回り性が悪く、又境界部分に電着塗膜が析出し難くなることがあるといった欠点があった。

本発明の目的は、上記従来技術の諸欠点が解消された新規な下塗り塗装方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、導電性被塗物に粉体塗装及び電着塗装する塗装方法であって、粉体塗膜と電着塗膜との境界部分の塗膜の平滑性、耐食性、上塗り塗膜の仕上り性等の塗膜性能に優れた新規な下塗り塗装方法を提供することにある。

本発明のその他の目的及び特徴は以下の記載により明らかになるであろう。

10 本発明は、導電性被塗物に、酸化亜鉛粉末、アンチモンをドーピングした二酸化スズ粉末及びアンチモンをドーピングした二酸化スズで被覆された無機質粉末から選ばれる少なくとも1種の透明又は白色系導電性粉末を含有する導電性粉体塗料を静電塗装して、20℃、25Vで $10^{-7} \sim 10^{-13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の体積固有抵抗値を有する塗膜を形成し、次いで該粉体塗膜の未塗装部分、ダスト部分及び薄膜部分にカチオン電着塗装することを特徴とする下塗り塗装方法を提供するものである。

本発明者は、導電性被塗物表面に対して、導電性粉体塗料がダスト部分－薄膜部分（膜厚約5～30 μm ）－下塗りとして十分な膜厚の部分（通常、膜厚約30～60 μm ）に傾斜塗装された部材において、この部材を電

着塗装した場合にダスト部分や薄膜部分には電着塗膜が下塗りとして必要な膜厚まで形成され、且つ膜厚が十分に確保されている粉体塗膜表面には電着塗膜が実質的に形成されず、しかも上塗り塗膜の明度低下や色相変化を生じないといった塗装方法を開発すべく、鋭意研究を重ねた。

その結果、特定の透明又は白色系導電性粉末を含有する導電性粉体塗料を使用することにより、上記目的を達成でき、平滑性、耐食性、上塗り塗膜の仕上がり性等に優れた下塗り塗膜が提供できることを見出した。前記本発明は、かかる諸知見に基づいて、完成されたものである。

被塗物

本発明塗装方法において使用される被塗物は、粉体塗装及び電着塗装ができる導電性被塗物である。

該被塗物としては、従来からこれらの塗装に使用される被塗物が特に制限なしに使用でき、具体的には、アルミニウム、アルマイト、鉄鋼、鉄鋼表面に亜鉛、スズ、クロム、アルミニウム等をメッキした鋼板、あるいはこれらの表面をクロム酸、磷酸等で化成処理したもの等の広範囲な金属類が挙げられる。更に具体的には、自動車ボデー、自動車ボデー用のドアー、ボンネット等のパー

ツ等が好適である。

粉体塗料

本発明塗装方法において使用される導電性粉体塗料は、
電着塗料が塗装される前に被塗物に塗装されるものであ
5 る。

該粉体塗料は、(1)酸化亜鉛粉末、(2)アンチモンをド
ープした二酸化スズ粉末及び(3)アンチモンをドープした
二酸化スズで被覆された無機質粉末から選ばれる少なく
とも1種の透明又は白色系導電性粉末を含有することを
10 必須とする。使用できる導電性粉末の形状としては、例
えば、球状、針状、鱗片状等の形状を有することができる。
る。

酸化亜鉛粉末としては、例えば、直径が約0. 1 ~ 2
 μm の球状の酸化亜鉛粉末（例えば、「FW-102」
15 （住友アルミニウム株式会社製、商品名、白色）、「2
3-K」（白水化学工業株式会社製、商品名、白色）等）
や長さが約0. 5 ~ 100 μm 、好ましくは約1 ~ 60
 μm のテトラポット型の酸化亜鉛粉末（例えば、「パナ
テトラ」（松下アムテック株式会社製、商品名、長径約
20 2 ~ 50 μm 、短径約1 ~ 2 μm 、白色）等）等が挙げ
られる。これらの中でもテトラポット型の酸化亜鉛粉末
が好ましい。

アンチモンをドーピングした二酸化スズ粉末は、半導性物質である二酸化スズ成分をアンチモン成分によりドーピングすることにより電子のドナーレベルを形成し、導電性を高めたものである。このものとしては、例えば、「S N
5 - 1 0 0 P」、「S N - 1 0 0 D」（以上、石原産業株式会社製、商品名、平均粒子径 0. 0 2 μ m、透明）等が挙げられる。

アンチモンをドーピングした二酸化スズで被覆された無機質粉末は、無機質粉末に該二酸化スズを被覆した被覆品
10 である。該無機質粉末としては、例えば、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ等が挙げられる。該被覆品は、例えば、無機質粉末の水分散スラリー液中で $\text{SnCl}_4 / \text{SbCl}_3$ 水溶液を中和・加水分解した後、濾過、洗浄し、続いて
15 焼成、粉碎することにより製造することができる。

これらの被覆品の形状としては、例えば、球状、針状、鱗片状等の形状を有することができる。これらの中でも、特に無機質粉末として酸化チタン（平均粒子径約 0. 0 0 5 ~ 1 μ m、特に約 0. 0 1 ~ 0. 8 μ m の範囲）を
20 使用した球状の導電性粉末が好ましい。

上記被覆品としては、例えば、「E T - 3 0 0 W」、「E T - 5 0 0 W」、「E T - 6 0 0 W」（以上、石原

- 産業株式会社製、商品名、ルチル型球状酸化チタン表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、平均粒子径0.03~0.3 μ m、白色)、「FT-1000」、「FT-2000」、「FT-3000」
- 5 (以上、石原産業株式会社製、商品名、ルチル型針状酸化チタン表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、長さ1~6 μ m、白色)、「W-1-P」
- (三菱マテリアル株式会社製、商品名、ルチル型球状酸化チタン表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、平均粒子径0.2 μ m、白色)、「PASTRAN 4111」、「PASTRAN 4410B」、「PASTRAN 5110Y」(三井金属株式会社製、商品名、硫酸バリウム表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、平均粒子径0.1~0.3 μ m、白色)、「MEC-700」(TAYCA社製、商品名、雲母表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、平均粒子径4 μ m、白色)、「デントールWK-200」(大塚化学株式会社製、商品名、ウイスキー表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、長径4 μ m、白色)等が挙げられる。
- 10
15
20

本発明で使用する導電性粉末の内、特に好ましいものは、アンチモンをドーピングした二酸化スズで被覆された無

機質粉末である。

本発明で使用する導電性粉体塗料は、例えばエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を基体樹脂とし、これに架橋剤を配合してなる熱硬化性粉体塗料であって、上記特定の導電性粉末を含有するものである。

上記エポキシ樹脂としては、エポキシ当量約 200 ～ 5,000、平均分子量約 1,000 ～ 80,000 で軟化温度約 60 ～ 150℃の粉体樹脂が使用できる。具体的には、商品名として、例えば、「エピコート 1004」、「エピコート 1002」、「エピコート 1007」（以上、油化シェルエポキシ（株）製、商品名）、「アラルダイト GY-6084」、「アラルダイト GY-6097」（以上、チバ・ガイギー社製、商品名）、「DER-662」、「DER-664」、「DER-667」（以上、ダウ・ケミカル社製、商品名）等のビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂、「EPN-201」、「EPN-202」、「EOCN-1020」、「EOCN-102S」（以上、日本化薬（株）製、商品名）等のノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有不飽和モノマーのラジ

カル同重合体、これらのエポキシ基含有不飽和モノマーと、必要に応じて、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステル類、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有不飽和モノマー類、スチレン等の芳香族化合物類、（メタ）アクリロニトリル等のニトリル化合物類等のその他の不飽和モノマーとのラジカル共重合体等のビニル系重合体等も挙げられる。

10 これらの中でも、ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂が耐食性等が優れることからこのものを使用することが好ましい。

上記エポキシ樹脂用の架橋剤としては、上記エポキシ樹脂のエポキシ基に対して架橋硬化するものであれば特に制限なしに従来から公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、（無水）ポリカルボン酸化合物、フェノール樹脂、ジシアンジアミド、有機酸ジヒドラジド、芳香族スルホニウム塩であるカチオン重合触媒等が挙げられる。

20 上記（無水）ポリカルボン酸化合物としては、例えば、アジピン酸、ドデカン二酸、（無水）トリメリット酸、（無水）コハク酸等が挙げられる。有機酸ジヒドラジド

としては、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等が挙げられる。また、芳香族スルホニウム塩としては、例えば、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、
5 ト、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

上記ポリエステル樹脂としては、水酸基及び／又はカルボキシル基含有ポリエステル樹脂が使用でき、カルボキシル当量及び／又は水酸基当量が約200～5,000、
10 数平均分子量約500～50,000、軟化温度約60～150℃の粉体樹脂が使用できる。

該ポリエステル樹脂は、主に多塩基酸（又はメチルエステル）と多価アルコールとのエステル化物であって、
15 例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等の芳香族又は脂環族ジカルボン酸化合物及び必要に応じてアジピン酸、セバシン酸、（無水）マレイン酸、（無水）トリメリット酸等のその他のポリカルボン酸化合物
20 等の多塩基酸に、エチレングリコール、プロピレングリ

コール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のポリオール化合物を、得られるポリエステル樹脂がカルボキシル基及び／又は水酸基を有するようにエステル化反応させたものが使用できる。

- 5 ポリエステル用架橋剤として、ポリエステル樹脂がカルボキシル基を有する場合には、前記ビスフェノール（A、F又はB）・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、ビニル系重合体等のポリエポキシド、トリグリシジルイソシアヌレート、 β -ヒドロキシアルキルアミド等が挙げられる。また、ポリエステル樹脂が水酸基を有する場合には、 ϵ -カプロラクタムブロック化ジイソシアネート化合物等のブロックポリイソシアネート、テトラメトキシメチルグリコリル等が挙げられる。

- 15 上記基体樹脂と架橋剤との配合比率は、通常、約95／5～50／50の重量比の範囲が好適である。但し、上記芳香族スルホニウム塩であるカチオン重合触媒を使用する場合には、99.99／0.01～90／10の重量比の範囲で良い。

- 20 本発明で使用する導電性粉体塗料は、それから形成された塗膜が、20℃、25Vで $10^7 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは20℃、25Vで $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲

の体積固有抵抗値を有するものである。体積固有抵抗値が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満になると、下塗り塗膜として十分な膜厚を有している粉体塗膜上にも電着塗膜が形成されるため平滑性が悪くなったり、不経済であったりするといった欠点があり、一方、 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると導電性粉体塗膜のダスト部分や薄膜部分に電着塗膜が形成され難くなり、下塗り塗膜としての十分な塗膜膜厚が確保できずに耐食性が悪くなるといった欠点がある。

本発明においては、導電性粉体塗料の塗膜を、上記体積固有抵抗値に調整するために、特定の導電性粉末を配合する。その配合量は、導電性粉末の種類に応じて適宜決定されるが、通常、基体樹脂と架橋剤の合計 100 重量部（固形分）に対して、約 3 ～ 70 重量部、好ましくは約 10 ～ 60 重量部の範囲である。

導電性粉体塗料には、上記各成分以外に、例えば、着色顔料、充填剤、流動性調整剤、ブロッキング防止剤、表面調整剤、ワキ防止剤、酸化防止剤、硬化促進剤等のその他の配合物を必要に応じて配合できる。

導電性粉体塗料は、従来公知の粉体塗料の製造方法、例えば、基体樹脂、架橋剤、導電性粉末及び必要に応じてその他の配合物を配合した後、ドライブレンドを行い、次に熔融ブレンドを行った後、冷却、粗粉碎、微粉碎、

濾過を行って製造することができる。

該粉体塗料の粒径としては、通常、約 150 メッシュを通過したもの（104 μm 以下）が好ましく使用できる。より好ましい平均粒径は、10～60 μm 程度である。

導電性粉体塗料の塗装は、それ自体公知の静電粉体塗装方法、例えば、コロナ帯電式静電塗装、摩擦帯電式静電塗装等によって行うことができる。

導電性粉体塗料の焼付けは、該粉体塗料が硬化する焼付け条件、又は電着塗膜を焼付ける際に該粉体塗膜が再流動する程度の焼付け条件（プレバイク）で焼付けることができるが、特に前者の硬化する条件で焼き付ける方法は導電性の効果を十分に発揮できることから好ましい。硬化させるための焼付け条件は、導電性粉体塗料の種類によって異なるが、例えば、約 140～200 $^{\circ}\text{C}$ では約 5～60 分間である。また、プレバイクする場合の焼付け条件は、導電性粉体塗料の種類によって異なるが、例えば、約 40～140 $^{\circ}\text{C}$ では 1 分以上の未硬化時間、140 $^{\circ}\text{C}$ を超える場合は約 1～20 分間、150 $^{\circ}\text{C}$ では約 1～10 分間、160 $^{\circ}\text{C}$ では約 1～5 分間である。

電着塗料

本発明においては、電着塗料としては、従来から公知

のカチオン電着塗料が使用できる。特に、エポキシ樹脂を基体樹脂として含有するエポキシ樹脂系カチオン電着塗料が好適に使用できる。

エポキシ樹脂系カチオン電着塗料としては、例えば、
5 アミン付加エポキシ樹脂やアミン付加ポリエステル変性エポキシ樹脂を基体樹脂とし、これにブロックポリイソシアネート等の架橋剤を配合又は付加したものを中和、水分散したものが使用できる。この中でもアミン付加ポリエステル変性エポキシ樹脂を基体樹脂とする電着塗料
10 は、電着塗膜自体の耐食性や境界部分における平滑性、耐食性、耐候性、付着性等が優れるといった効果がある。カチオン電着塗料には、必要に応じて顔料、有機溶剤、硬化触媒、界面活性剤等を配合することができる。

カチオン電着塗装は、従来から公知の方法で行うこと
15 ができる。例えば、カチオン電着塗料を電着浴とし、被塗物を陰極とし、炭素板等の金属溶出のない素材を陽極として通電することにより行うことができる。通電条件は電着塗装膜厚が、硬化塗膜として、約10～60 μ m、好ましくは約15～40 μ mの範囲で行うことが望ましい。
20 い。また、電着塗装後、ウルトラフィルトレーション濾過液、限外濾過液等により水洗することが好ましい。

カチオン電着塗膜の焼付けは、カチオン電着塗膜及び

粉体塗膜（未硬化塗膜の場合）が硬化できる焼付け条件で行なわれる。該焼付けはカチオン電着塗膜及び粉体塗膜の種類によって異なるが、通常、約140～180℃の範囲では約20～40分間の範囲で行うことができる。

5 塗装工程

本発明の下塗り塗装方法においては、導電性被塗物に、導電性粉体塗料を静電塗装し、次いで焼き付けて所定の体積固有抵抗値を有する塗膜を形成した後、電着塗料浴に浸漬し、カチオン電着塗装を行って、導電性粉体塗料
10 が塗装し難い部分（例えば、被塗物の裏面、内面、コーナ一部、スリット部、袋部等）に電着塗膜を形成し、水洗、焼き付けを行って、下塗り塗膜が形成される。この際、粉体塗膜のダスト部分や薄膜部分にも十分に電着塗膜が形成される。

15 本発明により、下塗り塗膜を形成後、通常、更に、中塗り塗料及び上塗り塗料、又は上塗り塗料が塗装される。上塗り塗料としては、例えば、ソリッドカラー塗料、メタリック塗料、パール調塗料等を塗装することができる。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

製造例 1 粉体塗料の調製

- 「エピコート 1004」（油化シェルエポキシ株式会社製、商品名、ビスフェノール A・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂）994 g、アジピン酸ジヒドラジド 60 g、及び導電性粉末の「W-1-P」（三菱マテリアル株式会社製、商品名、ルチル型球状酸化チタン表面にアンチモンをドーピングした二酸化スズを被覆したもの、平均粒子径 0.2 μ m、白色）400 g の混合物をドライブレンドした後、ブスコニーダーで溶融、混練、分散を行い、次いで冷却、粗粉碎、微粉碎、150 メッシュ濾過を行って、本発明用の導電性粉体塗料 I を得た。

製造例 2 粉体塗料の調製

製造例 1 において導電性粉末の量を 400 g から 600 g に変えた以外は製造例 1 と同様にして、本発明用の導電性粉体塗料 II を得た。

15 製造例 3 粉体塗料の調製

- 製造例 1 において導電性粉末をパナテトラ（松下アムテック株式会社製、商品名、長径約 2～50 μ m、短径約 1～2 μ m のテトラポット型の酸化亜鉛粉末）200 g に変えた以外は製造例 1 と同様にして、本発明用の導電性粉体塗料 III を得た。

製造例 4 粉体塗料の調製

製造例 1 において導電性粉末の量を 20 g に変えた以

外は製造例 1 と同様にして、比較用の導電性粉体塗料 IV を得た。

製造例 5 粉体塗料の調製

製造例 1 において導電性粉末の量を 1 0 0 0 g に変えた以外は製造例 1 と同様にして、比較用の導電性粉体塗料 V を得た。

実施例 1 ～ 3

10 リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm × 縦 3 0 0 mm × 横 1 0 0 mm のダル鋼板を被塗物として使用し、その片面の中央から下方向に膜厚が 0 ～ 6 0 μ m (下方向に膜厚が厚くなるように) になるように傾斜を付けて、製造例 1 ～ 3 で得た導電性粉体塗料 I ～ III を静電粉体塗装機で塗装し、1 6 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分間焼き付けを行って導電性粉体塗膜を形成した。

15 次いで、上記した導電性粉体塗装板を膜厚が粉体の非塗装部分で約 3 0 μ m になるようにカチオン電着塗装 (カチオン電着塗料: 「エレクトロン 9 6 0 0、ホワイト」、関西ペイント株式会社製、商品名、アミン付加エポキシ樹脂を基体樹脂とし、ブロックポリイソシアネートを架橋剤とする) を行った後、水洗し、1 7 5 $^{\circ}$ C で 2 0 分間
20 焼き付けを行って実施例 1 ～ 3 の下塗り塗膜を形成した。
比較例 1 ～ 2

実施例 1 において、製造例 4 又は 5 で得た導電性粉体塗料 IV 又は V を使用した以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 ～ 2 の下塗り塗膜を形成した。

5 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2 において得られた下塗り塗膜の性能試験を次の試験方法により、行った。

粉体塗膜上への電着塗膜形成性：粉体塗膜が約 5 ～ 30 μm の傾斜部分に、電着塗膜がどの程度形成されているかどうかを調べ、次の基準で評価した。

10 A；電着塗膜が上記傾斜粉体塗膜表面に約 25 ～ 0 μm になるように傾斜して電着塗装され、そして電着塗膜と粉体塗膜の合計膜厚が約 30 ～ 30 μm となり良好なもの。

15 B；電着塗膜が上記傾斜粉体塗膜表面に約 5 ～ 0 μm になるように傾斜して電着され、そして電着塗膜と粉体塗膜の合計膜厚が約 15 ～ 30 μm となり劣るもの。

20 C；電着塗膜が上記傾斜粉体塗膜表面に約 25 ～ 10 μm になるように傾斜して電着され、そして電着塗膜と粉体塗膜の合計膜厚が約 30 ～ 40 μm となり、更に、粉体塗膜厚が約 30 μm を越える塗膜表面にも電着塗膜が形成され劣るもの。

粉体塗膜と電着塗膜との境界部分の平滑性：境界部分

の塗膜表面の平滑性を目視で調べ、次の基準で評価した。

A ; 良好、 B ; 劣る、 C ; 著しく劣る。

粉体塗膜と電着塗膜との境界部分の耐食性：耐塩水噴霧性試験（J I S K - 5 4 0 0）を1 0 0 0時間行っ

5 た後の境界部分における錆発生を目視で調べ、次の基準で評価した。

A ; 錆がなく良好、 B ; 錆が発生して劣る、 C ; 錆が著しく発生して、非常に劣る。

試験結果を、下記表 1 に示す。

10

表 1

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 導電性粉体塗料種類 | I | II | III | IV | V |
| 粉体塗膜の体積固有抵抗値（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ） | 6×10^{12} | 2×10^{11} | 2×10^{12} | 6×10^{14} | 2×10^6 |
| 電着塗膜形成性 | A | A | A | B | C |
| 境界部分の平滑性 | A | A | A | C | A |
| 15 境界部分の耐食性 | A | A | A | C | A |

本発明塗装方法においては、前記特定の透明又は白色系導電性粉末を含有する導電性粉体塗料を使用している。

このことにより、導電性被塗物表面に対して、導電性粉

20 体塗料がダスト部分－薄膜部分（膜厚約 5 ～ 3 0 μm ）

－下塗りとして十分な膜厚の部分（通常、膜厚約 3 0 ～

6 0 μm ）に傾斜塗装された部材において、この部材を

電着塗装した場合にダスト部分や薄膜部分には電着塗膜が下塗りとして必要な膜厚まで形成され、且つ膜厚が十分に確保されている粉体塗膜表面には電着塗膜が実質的に形成されず、しかも上塗り塗膜の明度低下や色相変化を生じないといった顕著な効果が発揮される。

その結果、平滑性、耐食性、上塗り塗膜の仕上がり性等に優れた下塗り塗膜が提供できる。

換言すれば、本発明方法により、粉体塗膜及び電着塗膜との境界部分の平滑性及び耐食性が優れ、且つ、粉体塗膜を上塗り塗膜と同じ色相に調色することができるので隠蔽性の悪い上塗り塗料でも問題なく使用することができる。また、粉体塗料を調色しない場合においても下地が白いので上塗り塗膜の明度を上げることができる。

請 求 の 範 囲

1. 導電性被塗物に、酸化亜鉛粉末、アンチモンをドー
プした二酸化スズ粉末及びアンチモンをドーブした二
酸化スズで被覆された無機質粉末から選ばれる少なく
5 とも1種の透明又は白色系導電性粉末を含有する導電
性粉体塗料を静電塗装して、20℃、25Vで $10^7 \sim$
 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の体積固有抵抗値を有する塗膜を
形成し、次いで該粉体塗膜の未塗装部分、ダスト部分
及び薄膜部分にカチオン電着塗装することを特徴とす
10 る下塗り塗装方法。
2. 導電性粉体塗料から形成された塗膜の体積固有抵抗
値が、20℃、25Vで $10^{10} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲
である請求項1に記載の塗装方法。
15
3. カチオン電着塗装される塗料が、エポキシ樹脂系カ
チオン電着塗料である請求項1に記載の塗装方法。
4. 導電性粉体塗料における導電性粉末の配合量が、粉
20 体塗料中の基体樹脂と架橋剤の合計100重量部（固
形分）に対して、約3～70重量部の範囲である請求
項1に記載の塗装方法。

5. 請求項 1 の塗装方法により下塗り塗装された塗装物品。

5

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B05D1/04, B05D1/36, B05D7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B05D1/04, B05D1/36, B05D7/14, B05D1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1994-1999 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-1999 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1996-1999 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 57-130571, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 13 August, 1982 (13. 08. 82) (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP, 08-24786, A (Matsuo Sangyo K.K.), 30 January, 1996 (30. 01. 96) (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP, 58-76265, A (Honda Motor Co., Ltd.), 9 May, 1983 (09. 05. 83) (Family: none) | 1-5 |
| Y | JP, 08-309273, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 26 November, 1996 (26. 11. 96) (Family: none) | 3 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 24 May, 1999 (24. 05. 99) | Date of mailing of the international search report 1 June, 1999 (01. 06. 99) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B05D 1/04, B05D 1/36, B05D 7/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B05D 1/04, B05D 1/36, B05D 7/14, B05D 1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国実用新案登録公報 1994-1999

日本国登録実用新案公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP, 57-130571, A (関西ペイント株式会社), 13. 8月, 1982 (13. 08. 82) (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | JP, 08-24786, A (松尾産業株式会社), 30. 1月, 1996 (30. 01. 96) (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | JP, 58-76265, A (本田技研工業株式会社), 9. 5月, 1983 (09. 05. 83) (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | JP, 08-309273, A (関西ペイント株式会社), 26. 11月, 1996 (26. 11. 96) (ファミリーなし) | 3 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 05. 99

国際調査報告の発送日

01.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村山 禎恒

3F

9330

電話番号 03-3581-1101 内線 3351